

УДК 543.42 + 543.51

ВВЕДЕНИЕ ОБРАЗЦОВ В ИНДУКТИВНО СВЯЗАННУЮ ПЛАЗМУ ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.Т.Суриков, А.А.Пупышев*
Институт химии твердого тела УрО РАН
620041, Екатеринбург, Первомайская, 9
surikov@ihim.uran.ru

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»
620002, Екатеринбург, Мира, 19
pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2006 г.

Сформулированы требования к системам введения образцов различного агрегатного состояния в индуктивно связанную плазму для атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа. Систематизированы и кратко охарактеризованы применяемые для этого способы, выделены главные процессы.

Ключевые слова: способы и системы введения образцов, индуктивно связанная плазма, спектрометрический анализ, состояние вещества.

Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Автор 175 печатных работ, 1 монографии, 4 изобретений.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Область научных интересов – элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 150 статей, 5 книг, 4 изобретений.

Обязательным и очень важным этапом выполнения атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа с помощью индуктивно связанной плазмы (методы ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно) [1-9], является введение в данный высокотемпературный источник исследуемых образцов. Для максимального извлечения названными методами содержащейся в образцах информации об их элементном и изотопном составе, вводимое в плазму разряда вещество должно быть в форме, наиболее пригодной для эффективного получения газообразных атомов и ионов в условиях интенсивного нагрева [1, 9], так как аналитический сигнал в методе ИСП-АЭС (интенсивность спектральных линий) генерируется возбужденными атомами и ионами, а в методе ИСП-МС (ионный ток) – однократно заряженными положительными атомными ионами.

Оптимальными формами образцов для введения в индуктивно связанную плазму (ИСП) обычно являются тонкодисперсный аэрозоль, пар или газ. Поэтому введение конденсированных образцов в плазму разряда обычно начинают с их преобразования в одну из названных форм. Данная стадия является наиболее ответственной и сложной. За ней следуют улучшение качества получаемых при этом продуктов преобразования (при необходимости проводится сепарирование и/или

десольватация аэрозоля) и их доставка в факел плазмы. Для выполнения перечисленных стадий и процессов введения нашли применение различные технологии и устройства, обсуждаемые ниже.

Одновременно нужно отметить, что важное значение имеет также состояние образцов перед этапом введения в плазменный источник. Во многих случаях необходима предварительная подготовка образцов: измельчение, растворение, разбавление, фильтрование, разделение и/или концентрирование компонентов и т.д.; механическая обрезка, шлифовка, полировка и т.д.).

В настоящей работе на основании рассмотрения обширных литературных данных и собствен-

ного опыта авторов сделана попытка систематизации различных предложенных и применяемых на практике способов (типов) введения образцов в ИСП. Систематизация основана на рассмотрении принципа действия устройств введения образцов и их различного агрегатного состояния. Одновременно в работе сформулированы основные требования к этим способам и реализующим их устройствам.

Обобщенная схема введения образцов в индуктивно связанную плазму, происходящие при этом процессы, возникающие формы аналитов и других компонентов проб упрощенно показаны на рисунке.

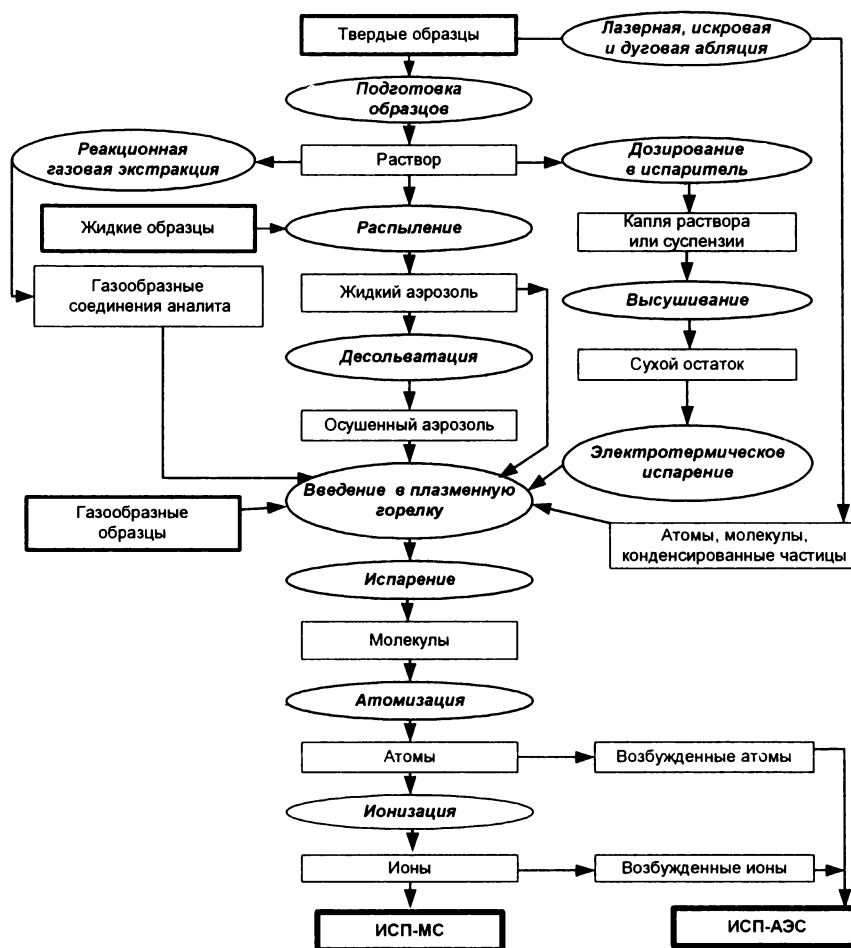


Рис. Упрощенная схема введения образцов в методах ИСП-АЭС и ИСП-МС, происходящие при этом процессы, возникающие формы аналитов и других компонентов

В спектрометрическом анализе с применением ИСП величина аналитического сигнала связана прямо пропорционально с концентрацией аналита в образце и числом атомов аналита, попавших в плазму разряда в единицу времени. При этом, для достижения низких пределов обнаружения и приемлемых точностных характеристик методов, измеряемый сигнал должен быть достаточно сильным даже при ничтожном содержа-

нии аналитов (т.е. с заданной доверительной вероятностью превышать уровень шумов) и стабильным во всем диапазоне исследуемых концентраций. Поэтому, для реализации известных преимуществ методов ИСП-МС и ИСП-АЭС [1-9], системы и устройства введения образцов в ИСП должны работать эффективно и устойчиво [2, 10], т.е. обеспечивать высокий выход тонкодисперсного аэрозоля, пара или газа из образцов и воспроиз-

водимую доставку в факел плазмы максимального количества аналитов. Возможность выполнения этих главных условий зависит от принципа действия, конструкции, качества изготовления и адаптированности обсуждаемых систем к вышеназванным методам анализа. Соответственно, успешность проведения измерений в значительной степени зависит от правильности выбора и возможностей подходящей системы введения образца в плазменный факел.

Более подробный список требований к систе-

мам введения образцов в ИСП, иногда плохо сочетаемых между собой, и соответствующие краткие комментарии к ним приведены в табл. 1. Максимальное выполнение совокупности перечисленных основных и дополнительных требований является главным критерием пригодности и совершенствования систем введения образцов в ИСП, так как определяет выходные аналитические характеристики методов и конкретного спектрометра (пределы обнаружения, сходимост, повторяемость, правильность и селективность измерений).

Таблица 1

Необходимые требования к системам введения образцов в индуктивно связанную плазму и соответствующие пояснения

Требования	Пояснения
1	2
Действенное преобразование исходной формы твердых и жидких образцов в аэрозольное и/или газообразное (парообразное) состояние (далее – преобразование)	Эффективная трансформация образцов в газообразные атомы и ионы в ИСП может быть достигнута только за счет максимального поглощения энергии разряда исследуемым веществом за короткое время его пребывания в плазме. В случае твердых и жидких образцов это может быть достигнуто путем их предварительного превращения в форму сухого или увлажненного аэрозоля (тумана, дыма, пара), а также газа. При этом результативность трансформации аэрозольных частиц зависит от их размера, состава и свойств: чем крупнее частицы и чем выше их термостойкость, тем больше времени и энергии требуется для их нагревания. В случае газовых образцов (биогазы, промышленные отходящие газы и проч.) изменение их исходной формы обычно не требуется. В настоящее время имеется разнообразный арсенал средств получения аэрозоля, пара или газа из твердых и жидких образцов неограниченного или малого размера (массы, объема). Вместе с достоинствами эти средства имеют и недостатки, побуждающие к новым поискам в этой области.
Эффективная доставка конечных тонкодисперсных или газообразных продуктов в плазму.	Эффективность переноса в факел плазмы тонкодисперсных или газообразных продуктов, создаваемых при преобразовании образцов, характеризует величину происходящих при этом потерь и зависит от длины, формы и поперечного размера транспортных коммуникаций, свойств используемых конструктивных материалов. Потери анализируемых продуктов могут иметь сорбционную, конденсационную, инерционную и другую природу. Намеренную организацию потерь применяют для разделения по размерам и десольватации частиц аэрозоля с использованием эффектов инерции и гравитации, испарения и конденсации, осмоса и сорбции.
Высокая стабильность преобразования и доставки компонентов образца в факел плазмы.	Выполнение этого требования является условием метрологической успешности метода, зависит от конструктивных особенностей и технического уровня выбираемой системы, а также от свойств изучаемой пробы. Особенно важно это требование в методе ИСП-МС из-за малости размера отверстий интерфейса масс-спектрометра, через которые происходит экстракция плазмы, содержащей анализируемые ионы.
Возможность регулирования скорости преобразования и доставки	Совместное и раздельное регулирование скоростей преобразования и доставки, достигаемое различными техническими средствами, позволяет управлять

Продолжение табл. 1

1	2
компонентов образца в факел плазмы.	лять нагруженностью плазмы компонентами пробы, эффективностью образования атомов и ионов аналитов, а также частиц, обуславливающих спектральные помехи (например, в методе ИСП-МС - двухзарядные атомные ионы и полиатомные ионы). В конечном итоге это помогает оптимизировать измерительный процесс и улучшать метрологические характеристики анализа.
Возможность воздействия на величину дисперсности аэрозоля и удаление из продуктов преобразования крупных аэрозольных частиц.	Уменьшение размера производимых аэрозольных частиц повышает эффективность введения аналита в факел плазмы и обеспечивает более полное испарение аэрозоля, высокую продуктивность диссоциации молекул, атомизации элементов и образования ионов, возбуждения спектров эмиссии атомов и ионов за весьма короткое время пребывания частиц в плазме разряда (несколько миллисекунд). Удаление крупных аэрозольных частиц улучшает стабильность и эффективность условий возбуждения спектров и ионообразования в ИСП.
Возможность регулирования нагруженности плазмы парами растворителей.	<p>Введение паров воды в ИСП повышает температуру возбуждения, степень ионизации атомов и увеличивает аналитические сигналы в методах ИСП-АЭС и ИСП-МС. Но высокая нагруженность плазмы парами воды, всегда имеющая место при анализе водных растворов, вводимых в плазму с помощью пневматических и, особенно, ультразвуковых распылителей без десольватации, ведет к нарушению ее стабильности и усилению спектральных помех. Введение паров органических растворителей в ИСП приводит к проявлению сильных спектральных помех, осаждению конденсированного углерода (сажи) на горелке и в отверстиях конусов интерфейса, требует увеличения вкладываемой в разряд высокочастотной мощности для поддержания стабильности горения разряда, а также добавления кислорода к аргону для связывания углерода.</p> <p>Ослабление нагруженности плазмы парами растворителей осуществляют с помощью десольватирующих устройств и модулей одностадийного (охлаждаемые распылительные камеры) и двухстадийного (нагрев аэрозоля и удаление паров растворителя с помощью конденсаторов, мембран, поглотительной среды) типа. Количество стадий десольватации может быть и большим.</p>
Возможность воздействия на химический состав продуктов преобразования	Данное средство полезно для перевода аналитов в форму, наиболее выгодную для измерений, например, для повышения селективности или чувствительности анализа, определения специфических форм нахождения элемента в изучаемом образце. Изменение химического состава продуктов преобразования достигают с использованием техники холодного пара (ртуть), генерации гидридов или других летучих соединений (оксидов, галогенидов, алкилов, карбониллов, β -дикетонов и т.д.), электротермического испарения, разнообразных вариантов хроматографии, а также экстракции и ионного обмена, реализуемых с помощью проточно-инжекционных систем.
Возможность выполнения преобразования дискретным или непрерывным образом.	Непрерывное преобразование и введение объектов анализа в ИСП обеспечивает наилучшую сходимост, воспроизводимост и правильност результатов анализа, но требует повышенного расхода пробы. Дискретное преобразование позволяет резко уменьшить расход пробы (например, с помощью электротермического испарения) или реализовать локальный анализ (лазерная абляция).

Продолжение табл. 1

1	2
Пригодность для разного агрегатного состояния и состава образцов.	Требование обусловлено различием естественного агрегатного состояния и химического состава многочисленных разнообразных реальных объектов анализа.
Пригодность для работы с образцами большого и малого размера.	Большинству аэрозольных генераторов достаточно для выполнения анализа 5-10 мл жидкостей, распыляемых со скоростью 1-2 мл/мин. Значительно больший объем образцов требуют устройства получения летучих форм аналитов. Для анализа микрообразцов (биологические выделения, хроматографические фракции и т.п. размером 10-100 мкл) разработаны устройства с минимальным расходом вещества (микрораспылители, электротермические распылители). Твердые образцы размером (а иногда и формой) должны соответствовать вместимости ячеек (камер) для лазерной или электроразрядной абляции.
Пригодность для работы с водными и органическими растворами	Возможность эффективной работы систем введения проб в ИСП как для водных, так и органических растворов снижает стоимость приборного оснащения методов, дает возможность (в предельном случае) использовать наиболее распространенные водные образцы сравнения для анализа органических растворов, позволяет успешно применять методы ИСП-АЭС и ИСП-МС для ввода проб после хроматографического градиентного элюирования.
Применимость для работы с концентрированными и разбавленными растворами.	Требование обусловлено различным естественным солевым составом многочисленных разнообразных реальных объектов анализа.
Слабая зависимость эффективности преобразования от изменений состава образцов.	Требование обусловлено потребностью проведения точного количественного анализа реальных образцов, имеющих различные вариации химического состава, по единой градуировочной зависимости.
Низкий уровень собственных шумов.	Собственные шумы систем введения проб в ИСП происходят от разных причин: пульсаций перистальтического насоса, особенностей и дефектов распылителей, повышенной полидисперсности аэрозоля, турбулентности потока аэрозоля, взрывообразного испарения капелек аэрозоля при контакте с нагреваемой стенкой распылительной камеры и т.д. Все это вносит значимый вклад в итоговую погрешность измерений.
Минимальный эффект химической «памяти».	Эффект химической «памяти» возникает из-за аномальной задержки вследствие различных причин некоторых компонентов анализируемых проб в системах введения образцов, в частности на их деталях, контактирующих с указанными веществами. Величина эффекта зависит от химического состава образцов. Эффект особенно заметен при определении содержания таких элементов как Au, В, Hg, I и Li. Проявление эффекта замедляет выполнение анализа из-за увеличения времени, необходимого для очистки систем при чередовании проб, что особенно мешает при определении ультранизких концентраций.
Компактность системы.	Требование компактности систем подразумевает облегчение проблемы их компоновки в составе спектрометров на минимальном расстоянии от факела ИСП без потери удобства эксплуатации. Это требование возникает, как в связи с тенденцией уменьшения габаритов оборудования, так и для уменьшения «мертвого» объема транспортного канала между горелкой и распыляющей (газообразующей, испарительной) системой.
Минимальный «мертвый» объем системы.	Уменьшение «мертвого» объема систем сокращает время пребывания в них пропускаемых (транзитных) продуктов, что ускоряет очистку устройств, по-

Окончание табл.1

1	2
	вышает производительность и экономичность эксплуатации.
Высокая стойкость и долговечность ответственных деталей.	Перевод вещества образцов в аэрозольное или газовое состояние сопровождается химическим, термическим, механическим, световым и другими воздействиями на детали преобразовательных систем, что налагает на них требование соответствующей стойкости и долговечности. Появление новых конструкционных материалов с повышенными характеристиками облегчает выполнение этого требования.
Простота конструкции, ее доступность и дешевизна, удобство эксплуатации.	Это естественные требования к любой конструкции постоянного и массового применения.
Универсальность.	Вопрос об универсализации преобразовательных систем возник из-за их индивидуальной функциональной ограниченности и необходимости замены, например, при переходе к анализу образцов, находящихся в разном агрегатном состоянии, или к определению молекулярных (валентных) форм аналитов, при изменении концентраций и химического состава растворов, размера образцов. Это привело к созданию различных гибридных конструкций, объединяющих возможности разных систем (например, выполнение параллельного анализа твердых проб с помощью лазерной абляции и растворов с помощью пневматического распыления) или систем с различными приставками (например, хроматограф - распылитель, распылитель – проточно-инжекционная система), а также узлов, соединяющих используемые блоки и согласующих их функционирование.
Эффективное удаление отходов	Неизбежно образующиеся отходы при работе систем преобразования могут отличаться агрегатным состоянием, химической и токсической активностью в зависимости от исходного состояния образцов и способов их преобразования. Соответственно различаются и средства их удаления.

Как известно, физическое состояние анализируемых образцов до или после пробоподготовки может быть твердым, жидким, газообразным или смешанным. Для каждого из этих состояний необходимы соответствующие, принципиально разные способы и устройства непрерывного или дискретного введения проб в плазму разряда, в той или иной степени отвечающие предъявляемым в табл. 1 требованиям.

Известные к настоящему времени основные способы введения проб в ИСП, нашедшие применение в обсуждаемых методах или представляющие потенциальный интерес, систематизированные по принципу действия и агрегатному состоянию образцов, перечислены в табл. 2 вместе с их краткой характеристикой. Представленные способы отличаются принципом работы устройств и их конструктивным оформлением, видом используемой энергии, назначением, областью применения, степенью сложности, универсальности, доступности и популярности. Часть

способов была разработана специально для методов ИСП-АЭС и ИСП-МС, другие заимствованы из подходящих технологий. При этом следует признать, что основы многих, указанных в табл. 2 способов, в частности, для распыления жидкостей [11, 12], заложены задолго до появления названных аналитических методов.

Наиболее оптимальные и практичные способы реализованы в виде технических устройств и систем, выпускаемых серийно. К ним пока относятся только пневматические и ультразвуковые распылители разных типов, распылительные аэрозольные камеры разной конфигурации (в том числе охлаждаемые) и из различных материалов, десольвататоры конденсационного и мембранного типа, системы искровой и лазерной абляции, электротермические испарители, генераторы гидридов некоторых элементов и холодного пара ртути. Серийно выпускаются также некоторые дополнительные устройства, расширяющие указанные в табл. 2 возможности: проточ-

но-инжекционные и хроматографические модули, автоматические пробоотборники жидких проб (autosampler), управляющие очередностью введения проб в ИСП, и др. Остальные (альтер-

нативные) устройства введения образцов в ИСП пока представлены только экспериментальными конструкциями лабораторного изготовления.

Таблица 2

Способы и устройства введения образцов различного агрегатного состояния в плазму разряда, пригодные (или представляющие интерес) для применения в спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Агрегатное состояние образцов	Наименование способа, (аббревиатура английского названия) и литература	Принцип действия	Характеристика
1	2	3	4
Ж и д к о с т ь (иногда суспензия)	Пневматический (PN) [2-10, 12-20]	Распыление струей аргона.	Доступность, универсальность, разнообразие и простота конструкций, совместимость с дополнительными устройствами. Наиболее широкое применение на практике в виде обычных (традиционных) и специальных распылителей серийного производства [16-20]. Высокая полидисперсность и низкий выход мелких капелек аэрозоля у стандартных распылителей. Необходимость повышения давления аргона у микрораспылителей.
	Вибрационный (OCN) [2, 21-26]	Распыление стоячей волной, возбуждаемой в струе жидкости звуковыми колебаниями выходного конца жидкостного капилляра.	Тонкодисперсный аэрозоль, повышенное давление аргона, низкий расход жидкостей. Пригоден для высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза. Применяется редко.
	Ультразвуковой (USN) [2, 27-42]	Распыление колеблющейся пьезоэлектрической пластинкой.	Тонкодисперсный аэрозоль, высокая производительность и низкие пределы обнаружения. Из-за сильной нагруженности плазмы растворителем нуждается в эффективной десольватации аэрозоля. Производится серийно [42]. Совместим с системами проточной инъекции, капиллярного электрофореза и др.
	Ультразвуковое генерирование монодисперсного сухого аэрозоля (MDMI) [2, 43-47]	Распыление жидкости пьезоэлектрическим насосом через узкий выходной капилляр, высушивание аэрозоля в туннельной электропечи.	Монодисперсный аэрозоль, низкий уровень помех оксидных ионов, полное использование образца, низкий шум и улучшенная точность определений. Перспективен для научных исследований.
	Термораспыление (TN) [2, 3, 27, 48-54]	Распыление жидкости собственным паром при вскипании на выходе из нагреваемого капилляра.	Тонкодисперсный аэрозоль. Необходимы жидкостной насос высокого давления и десольватация аэрозоля. Применяется редко.
	Гидравлический высокого давления (HNPN) [2, 55-61]	Распыление ударом об импактор тонкой струи жидкости, выходящей из капилляра под высоким давлением.	Пригоден для жидкостной хроматографии. Необходимы жидкостной насос высокого давления и десольватация аэрозоля. Применяется редко.
	Ротационный [2, 62, 63]	Центробежное распыление порций жидкости, падающих на диск, вращающийся в горизонтальной плоскости (до 55000 оборотов в мин).	Низкая зависимость эффективности распыления от вязкости жидкостей. Пригоден для распыления суспензий и масел. Применяется редко.
	Электрораспыление (ESN) [2, 64, 65]	Распыление электрическим полем струи жидкости, выходящей из ка-	Тонкодисперсный аэрозоль, несущий электрический заряд, снимаемый перед

Продолжение табл.2

1	2	3	4
		пилляра распылителя.	введением в факел плазмы. Пригоден для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Применяется редко.
	Газообразование [2-8, 66-69]	Преобразование аналитов в летучую форму химическим воздействием на жидкость: реакционная газовая экстракция, генерация гидридов и других летучих соединений некоторых элементов, а также паров ртути.	Значительное снижение пределов обнаружения аналитов, ослабление матричных помех. Совместимость с газо-жидкостной хроматографией. Широкое применение на практике.
	Лазерная абляция (LA) [2-7, 70-80]	Испарение и распыление жидкостей из специальных ячеек и геологических инклюдзий.	Применяется редко.
	Электротермическое испарение (ETV) [2-8, 68, 69, 81-83]	Полное или частичное (селективное) испарение малых доз сухих остатков жидкостей или суспензий с расположенных в наружных ячейках подложек (графитовых, металлических) за счет их резистивного нагрева.	Дискретное введение, низкий расход образцов, снижение фоновых помех полиатомных ионов.
	Индукционное испарение (IHV) [84, 85]	Испарение в отдельной камере малых доз сухих остатков растворов с графитовой подложки, нагреваемой высокочастотным полем.	Применяется редко.
	Испарение в горелке (DSI) [2, 88-93]	Испарение малых доз сухих остатков жидкостей, вводимых в ИСП через инжектор горелки на миниатюрных подложках (проволочная петля, тигель из графита или металла).	Дискретное введение, низкий расход образцов, снижение фоновых помех полиатомных ионов. Применяется редко.
Газ	Прямое введение газообразных проб [4, 8, 94]	Дискретное или непрерывное дозирование порций образцов в поток аргона.	Изучение и мониторинг состава газов и испарений. Применяется редко.
	Селективный газоотбор [95-97]	Газохроматографическое выделение некоторых газов из их смесей.	Определение специфических форм элементов. Область применения резко расширяется.
Твердое	Электроискровая абляция [98]	Распыление и частичное испарение искрой.	Применяется только для электропроводящих образцов. Простота пробоподготовки. Ограниченный диапазон линейности концентрационной зависимости. Необходимость применения образцов сравнения аналогичных пробам по составу и структуре.
	Электродуговая абляция [98, 99]	Испарение и частичное распыление электрической дугой.	Применяется только для электропроводящих образцов, ограниченный диапазон линейности концентрационной зависимости. Необходимость применения образцов сравнения аналогичных пробам по составу и структуре. Используется редко.
	Лазерная абляция (LA) [2, 3, 7, 98, 100-110]	Испарение и распыление лазерным лучом образцов, расположенных в наружной камере.	Для любых образцов, общий и локальный анализ, дискретное или непрерывное введение. Очень широкое применение.
	Прямое испарение в горелке (DSI) [88-93]	Испарение малых доз порошков, вводимых в ИСП через инжектор горелки в миниатюрном тигле из графита.	Дискретное введение, низкий расход образцов. Применяется редко.

Окончание табл.2

1	2	3	4
	Испарение с подложек [68, 69, 81-85]	Испарение в наружной проточной камере малых доз порошков с графитовой подложки, нагреваемой резистивно [81-83], высокочастотным полем [82, 83] или факелом дополнительной плазменной горелки [84, 85].	Повышенные требования к гомогенности образцов, дискретное введение, низкий расход образцов. Применяется редко.
	Превращение некоторых компонентов в газообразное состояние [7, 111, 112]	Галогенирование расплавов	Применяется редко.

По степени практической востребованности первенство принадлежит пневматическому распылению жидкостей во всем многообразии разновидностей этого способа (не отраженному в табл. 2) и объектов анализа. На второе место сейчас уверенно выходит лазерная абляция твердых проб, благодаря резкому расширению области применения (особенно в геологии и геохимии). Далее, но с заметным отставанием, следуют ультразвуковое распыление и остальные способы.

Преобладающая распространенность пневматических способов введения аэрозолей растворов в ИСП связана не столько с огромным количеством разнообразных жидких объектов анализа природного и искусственного происхождения и необходимостью их анализа, препаративными преимуществами работы с жидкой формой образцов, а также простотой концентрационного градуирования измерений, сколько с наличием доступного и очень широкого ассортимента серийно выпускаемых распылителей с большим диапазоном возможностей для разных аналитических задач, их совместимостью с хроматографическими, проточно-инжекционными и другими системами.

По количеству и разнообразию твердые объекты анализа вполне сопоставимы с жидкими, однако, способов их введения в плазму оказалось намного меньше, несмотря на привлекательность исключения операций растворения образцов.

Способы электроразрядной абляции и термического испарения твердых образцов с подложек непосредственно в горелке или отдельной (наружной, дистанцированной) камере пригодны преимущественно для анализа их валового состава.

Выход лазерной абляции в лидирующие позиции по степени использования связан, прежде всего, с наличием уникальной возможности высокочувствительного локального анализа твердых проб, широко востребованной в различных

отраслях науки и техники, несмотря на высокую стоимость оборудования и некоторые недостатки (проблемы концентрационного градуирования, фракционность испарения и др.). Это стало возможно благодаря созданию и серийному выпуску разнообразных, достаточно компактных моделей лазерных систем с высокими аналитическими и эксплуатационными возможностями.

Остальные способы введения проб в ИСП (особенно экспериментальные) применяются существенно реже, отчасти из-за появления дополнительных трудностей (сложность устройства и эксплуатации, повышение давления распыляющего газа, необходимость в специальных насосах и нагревателях, дополнительных коммуникациях и т.д.).

Последнее место по востребованности занимают способы введения в ИСП газов (техногенного, биогенного происхождения и пр.) и их смесей в плазму, что связано не с техническими сложностями, а с наличием более дешевых и компактных альтернативных методов анализа (в первую очередь – газовой хроматографии) и относительной малочисленностью таких объектов анализа.

Периодическая зарубежная литература по аналитической химии и спектрометрическому анализу содержит огромное количество публикаций, отражающих участие и роль различных способов и систем введения образцов в ИСП при исследовании конкретных объектов анализа. При этом большинство публикаций связано с наиболее востребованными пневматическими и лазерными системами. Работ, касающихся конструктивного устройства и принципов действия этих и, особенно, альтернативных систем, их систематизации и уточнения возможностей, а также технического развития опубликовано значительно меньше. Однако следует признать, что потребность в такой информации существует, особенно у практиков, занимающихся решением разнообразных

разных аналитических задач.

Приведенная здесь краткая систематизация различных способов (типов) введения образцов разного агрегатного состояния в плазму индуктивно связанного разряда необходима в качестве сжатого справочного терминологического и библиографического материала для начального ори-

ентирования в обсуждаемой теме аналитиков-практиков, активно использующих методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Большинство перечисленных здесь способов и устройств заслуживают, по нашему мнению, отдельного, более подробного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А.Пупышев, В.Т.Суриков Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
2. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A.Montaser. Wiley-VCH. 1998. 992 p.
3. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Handbook / Ed. S.Nelms. Thermo Elemental. 2005. 504 p.
4. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications / Ed. S.J.Hill. Sheffield Academic Press Ltd. 1999. 371 p.
5. Шелпакова И.Р. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме / И.Р.Шелпакова, А.И.Сапрыкин // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1106-1117.
6. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. анал. хим. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1990. 253 с.
7. Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом / А.А.Пупышев, Д.А.Данилова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.
8. Томсон М.. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / М.Томсон, Д.Н.Уолш. М.: Недра, 1988. 288 с.
9. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Х.И.Зильберштейна. Л.: Наука, 1987. 223 с.
10. McLean J.A., Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges and techniques on the horizon / J.A.McLean, M.G.Minnich, L.A.Iacone, H.Liu, A.Montaser / J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 829-842.
11. Пажи Д.Г. Распылители жидкостей / Д.Г.Пажи, В.С.Галустов. М.: Химия, 1979. 216 с.
12. Sharp B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulizers // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1988. V. 3. P. 613-652.
13. Todoli J.L. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS / J.L.Todoli, J.M.Mermet // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. V. 61. P. 239-283.
14. Mora J. Liquid-sample introduction in plasma spectrometry / J.Mora, S.Maestre, V.Hernandis, J.L.Todoli // Trend. Anal. Chem. 2003. V. 22. P. 123-132.
15. Groom S. Adaptation of a new pneumatic nebulizer for sample introduction in ICP spectrometry / S.Groom, G.Schaladach, M. Ulmer, P. Walzel, H. Berndt // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2005. V. 20. P. 169-175. теория
16. Электронный ресурс: www.meinhard.com
17. Электронный ресурс: www.geicp.com
18. Электронный ресурс: www.precisonglassblowing.com
19. Электронный ресурс: www.e-pond.biz
20. Электронный ресурс: www.elementalscientific.com
21. Wang L. Low-flow interface for liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry speciation using an oscillating capillary nebulizer / L.Wang, S.W.May, R.F.Browner, S.H.Pollock // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1996. V. 11. P. 1137-1146.
22. Patent US 5725153. Oscillating capillary nebulizer / Wang L., Browner R.F. Filed 10.01.1995. Date of patent 10.03.1998.
23. Patent US 5848751. Oscillating capillary nebulizer / Wang L., Browner R.F. Filed 7.10.1997. Date of patent 15.12.1998.
24. Patent US 6126086. Oscillating capillary nebulizer with electrospray / Browner R.F., Shou Z. Filed 5.12.1997. Date of patent 3.10.2000.
25. B'Hymer C. Comparison of four nebulizer-spray chamber interfaces for the high-performance liquid chromatographic separation of arsenic compounds using inductively coupled plasma mass spectrometric detection / C.B'Hymer, K.L.Sutton, J.A.Caruso // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 855-858.
26. Hoang T.T. May S.W., Browner R.F. Developments with the oscillating capillary nebulizer-effects of spray chamber design, droplet size and turbulence on analytical signals and analyte transport efficiency of selected biochemically important organoselenium compounds / T.T.Hoang, S.W.May, R.F.Browner // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1575-1581.
27. Montaser A. Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic and pneumatic nebulization / A.Montaser, H.Tan, I.Ischii, S.-H.Nam, M.Cai // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 2660-2665.
28. Alves L.C. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by cryogenic desolvation / L.C.Alves, D.R.Wiederin, R.S.Houk // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 1164-1169.

29. Clemons P.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with a graphite torch injector / P.S.Clemons, M.G.Minnich, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 1929-1934.
30. Creed J.T. Ultrasonic nebulization and arsenic valence state considerations prior to determination via inductively coupled plasma mass spectrometry / J.T.Creed, T.D.Martin, C.A.Brockhoff // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 443-447.
31. Joannon S. Determination of U and Th at ultra-trace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a geyser-type ultrasonic nebulizer: application to geological samples / S.Joannon, P.Telouk, C.Pin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52. P. 1783-1789.
32. Kirew P.W. An evaluation of ultrasonic nebulizers as interfaces for capillary electrophoresis of inorganic anions and cations with inductively coupled plasma mass spectrometric detection / P.W.Kirew, M.T.M.Castillano, J.A.Caruso // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53. P. 221-237.
33. Kahen K. Desolvation-induced non-linearity in the analysis of bromine using an ultrasonic nebulizer with membrane desolvation and inductively coupled plasma mass spectrometry / K.Kahen, K.Jorabchi, A.Montaser // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 588-591.
34. Halicz L. Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS / L.Halicz, I.Segal, O.Yoffe // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1579-1581.
35. Eroglu A.E. Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulisation / A.E.Eroglu, C.A.McLeod, K.S.Leonard, D.McCubbin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53. P. 1221-1233.
36. Da Silva M.A.M. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction / M.A.M.Da Silva, V.L.A.Frescura, A.J.Curtius // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 803-813.
37. Dai X. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration / X.Dai, C.Koeberl, H.Frutschl // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 436. P. 79-85.
38. Saint-Pierre T.D. The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction / T.D.Saint-Pierre, L.Tormen, V.L.A.Frescura, A.J.Curtius // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1340-1344.
39. Patent US 5259254. Sample introduction system for inductively coupled plasma and other gas-phase, or particle, detectors utilizing ultrasonic nebulization, and method of use / Zhu J., Sutton J.E. Filed 25.09.1991. Date of patent 9.11.1993.
40. Patent US 5922947. Silica carbide transducer for ultrasonic nebulizers employed in atomic spectroscopy / Hobbins W.B.. Filed 12.03.1997. Date of patent 13.07.1999.
41. Bensimon M. Determination of ultra-trace elements in snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry using ultrasonic nebulization / M.Bensimon, J.Bourquin, A.Parriaux // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 731-734.
42. Электронный ресурс: www.cetac.com
43. Dziewatkoski M.P. Time-resolved inductively coupled plasma mass spectrometry measurements with individual, monodisperse drop sample introduction / M.P.Dziewatkoski, L.B.Daniels, J.W.Olesik // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1101-1109.
44. Olesik J.W. Time-resolved measurement of individual ion cloud signals to investigate space-charge effects in plasma mass spectrometry / J.W.Olesik, M.P.Dziewatkoski // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1996. V. 7. P. 362-367.
45. Stewart I.I. Time-resolved measurements with single droplet introduction to investigate space-charge effects in plasma mass spectrometry / I.I.Stewart, J.W.Olesik // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1999. V. 10. P. 159-174.
46. Olesik J.W. Measurement of monodisperse droplet desolvation in an inductively coupled plasma using droplet size dependent peaks in Mie scattering intensity / J.W.Olesik, J.A.Kinzer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 696-704.
47. Allen L.A. Spatial location of the space charge effect in individual ion cloud using monodisperse dried microparticulate injection with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / L.A.Allen, J.J.Leach, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 2384-2391.
48. Koropchak J.A. Development of a high liquid flow thermospray sample introduction system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J.A.Koropchak, T.S.Conver // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 899-903.
49. Vanhoe H. Analytical characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer coupled with a thermospray nebulization system / H.Vanhoe, S.Saverwijns, M.Parent, L.Moens, R.Dams // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 575-581.
50. Thomas C. Thermospray device of improved design for application in ICP-MS / C.Thomas, N.Jakubowski, D.Stüwer, J.A.C.Broekaert // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 583-590.
51. Parent M. Determination of low amounts of platinum in environmental and biological materials using thermospray nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.Parent, H.Vanhoe, L.Moens, R.Dams // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 354. P. 664-667.

52. Parent M. Evaluation of a flow injection system combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer with thermospray nebulization for the determination of trace levels of platinum / M.Parent, H.Vanhoe, L.Moens, R.Dams // *Anal. Chim. Acta*. 1996. V. 320. P. 1-10.
53. Zhang X., Chen D., Marquardt R., Koropchak J.A. Thermospray sample introduction to atomic spectrometry / X.Zhang, D.Chen, R.Marquardt, J.A.Koropchak // *Microchem. J.* 2000. V. 66. P. 17-53.
54. Jin Q. Application of microwave techniques in analytical chemistry / Q.Jin, F.Liang, H.Zhang, L.Zhao, Y.Huan, D. Song // *Trend Anal. Chem.* 1999. V. 18. P. 479-484.
55. Berndt H. High-performance flow atomic spectrometry: new nebulization techniques, on-line speciation and on-line sample pretreatment / H.Berndt, J.Yaces // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 555-558.
56. Hernandis V. An experimental study of the behavior of several elements in inductively coupled plasma mass spectrometry using the single-bore high-pressure pneumatic nebulizer / V.Hernandis, J.L.Todoli, A.Canals, J.V.Sala // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 50. P. 985-996.
57. Barnowski C. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry / C.Barnowski, N.Jakubowski, D.Stuewer, J.A.C.Broekaert // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 1155-1161.
58. Berndt H. Improvement of the power of detection in ICP/OES by a new way of sample introduction (hydraulic high-pressure nebulization) / H.Berndt, G.Schaldach // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1989. V. 335. P. 367-369.
59. Falter R. Determination of trace amounts of methylmercury in sediment and biological tissue by using water vapor distillation in combination with RP C18 preconcentration and HPLC-HPF/HHPN-ICP-MS / R.Falter, G.Ilgen // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 358. P. 401-406.
60. Stefánka Z. Characterisation of a hydraulic high-pressure sample introduction assisted flow injection-inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry system and its application to the analysis of biological samples / Z.Stefánka, L.Abranký, M.Dernovics, P.Fodor // *Talanta*. 2004. V. 63. P. 705-712.
61. Jakubowski N. Speciation of metals in biomolecules by use of inductively coupled plasma mass spectrometry with low and high mass resolution / N.Jakubowski, C.Thomas, D.Klueppel, D.Stuewer // *Analisis*. 1998. V. 26. P. M37-M43.
62. Rademeyer C.J. A new nebulizer for atomic spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 581-584.
63. Rademeyer C.J. Rotating disc nebulizer for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / C.J.Rademeyer, C.S.Collins, L.R.P.Butler // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 329-333.
64. Barnes R.M. Capillary electrophoresis and inductively coupled plasma spectrometry: status report // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 246-251.
65. Raynor M.W. Electrospray nebulization interface for micro-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry / M.W.Raynor, G.D.Dawson, M.Balcerzak, W.G.Pretorius, L.Ebdon // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 1057-1064.
66. Brown R. Hydride generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for ultra low level determination of mercury in biota / R.Brown, D.J.Gray, D.Tye // *Water, Air and Soil Poll.* 1995. V. 80. P. 1237-1245.
67. Park C.J. Determination of nickel in water samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by carbonil vapor generation / C.J.Park, S.A.Yim // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1061-1065.
68. Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 2873-2894.
69. Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 3395-3416.
70. Boulyga S.F. Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products / S.F.Boulyga, J.Heilmann, K.G.Heumann // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 1808-1814.
71. Bings N.H. Direct determination of metals in lubricating oils by laser ablation coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 759-767.
72. Günther D. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-ICP-MS microanalysis of solids and liquids / D.Günther, R.Frischknecht, H.-J.Müschelborn, C.A.Heinrich // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 390-393.
73. Patent US 6002478. System and method of determining trace elements in high viscosity liquids, and powders, utilising laser ablation / Zhu J. Filed 20.03.1998. Date of patent 14.12.1999.
74. Rusk B.G. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT / B.G.Rusk, M.H.Reed, J.H.Dilles, L.M.Klemm, C.A.Heinrich // *Chem. Geol.* 2004. V. 210. P. 173-199.
75. Stoffell B. Metal transport and deposition in hydrothermal veins revealed by 213 nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions / B.Stoffell, J.J.Wilkinson, T.J.Jeffries // *Amer. J. Sci.* 2004. V. 304. P. 533-557.
76. Allan M.M. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions / M.M.Allan,

- B.W.D.Yardley, L.J.Forbes, K.I.Shmulovich, D.A.Banks, T.J.Shepherd // *Amer. Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 1767-1775.
77. Heinrich C.A. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser ablation inductively-coupled-plasma mass spectrometry / C.A.Heinrich, T.Pettke, W.E.Halter, M.Aigner-Torres, A.Audétat, D.Günther, B.Hattendorf, D.Bleiner, M.Guillong, I.Horn // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 3473-3496.
78. Shepherd T.J. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: an evaluation study / T.J.Shepherd, S.R.Chenery // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 3997-4007.
79. Moissette A. Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / A.Moissette, T.J.Shepherd, S.R.Chenery // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 177-185.
80. Ghazi A.M. Trace element determination of single fluid inclusions by laser ablation ICP-MS: application for halites from sedimentary basins / A.M.Ghazi, S.Shuttleworth // *Analyst*. 2000. V. 001. P. 205-210.
81. Marshall J. Multielement analysis and reduction of spectral interferences using electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.Marshall, J.Franks // *Atom. Spectrosc.* 1990. V. 11, № 5. P. 177-186.
82. Alary J.-F. Quantitation of water and plasma diagnosis for electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.-F.Alary, E.D.Salin // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. V. 53, № 12. P. 1705-1721.
83. Park C.J. Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrothermal sample introduction / C.J.Park, J.C.Van Loon, P.Arrowsmith et al. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59, № 17. P. 2129-2196.
84. Rybak M.E. Development and characterization of induction heating-electrothermal vaporization (IH-ETV) sample introduction for inductively coupled plasma spectrometry / M.E.Rybak, E.D.Salin // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56. P. 289-307.
85. Lüdke C. Trace metal analysis in arctic aerosols by an inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometer combined with an inductively heated vaporizer / C.Lüdke, J.Skole, K.Taubner, M.Kriews // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2005. V. 60. P. 1412-1422.
86. Patent US 5367163. Sample analyzing instrument using first and second plasma torches / Otsuka K., Iwanaga M. Filed 14.12.1993. Date of patent 22.11.1994.
87. Patent JP 6187942A2. Sample vaporizing device using plasma flame / Iwanaga M., Otsuka K. Filed 17.12.1992. Date of patent 8.07.1994.
88. Sing R. Direct sample insertion for inductively coupled plasma spectrometry. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1999. V. 54, № 3-4. P. 411-441.
89. Karanassios V. A computer-controlled direct sample insertion device for inductively coupled plasma-mass spectrometry / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V. 44, № 12. P. 1345-1360.
90. Karanassios V. Background spectral characteristics in direct sample insertion-inductively coupled plasma-mass spectrometry / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V. 44, № 12. P. 1361-1358.
91. Karanassios V. Elimination of some spectral interferences and matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry using direct sample insertion techniques / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V. 44, № 12. P. 1387-1396.
92. Karanassios V. Electrically heated wire-loop, in-torch vaporization (ITV) sample introduction system for ICP-AES with photomultiplier tube detection and ICP-MS / V.Karanassios, P.Drouin, G.G.Reynolds // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1995. V. 50, № 4-7. P. 415-423.
93. Boomer D.W. Application of a wire loop direct sample insertion device for inductively coupled plasma mass spectrometry / D.W.Boomer, M.Powell, R.L.A.Sing et al. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 4. P. 975-976.
94. Suzuki K. Multi-element analysis of landfill gas by ICP emission and mass spectrometry / K.Suzuki, A.G.Cox, C.W.McLeod, J.Stoddart // *Int. J. Envir. Anal. Chem.* 2002. V. 82. P. 815-823.
95. Sommer D. Emission spectroscopie mit induktiv gekoppelter plasmaflamme als detector zur elementanalyse nach gas-chromatographischer trennung / D. Sommer, K. Ohls // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1979. V. 285. P. 337-341.
96. Lobinski R. Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection / R.Lobinski, F.C.Adams // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 1865-1903.
97. Andersson J.T. Some unique properties of gas chromatography coupled with atomic emission detection // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 373. P. 344-355.
98. Günter D. Laser ablation and arc/sparc solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers / D.Günter, S.E.Jackson, H.P.Longerich // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1999. V. 54, № 3-4. P. 381-409.
99. Jiang S.-J. Arc nebulization for elemental analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry / S.-J.Jiang, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 1739-1743.
100. Hergenröder R. Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61. P. 284-300.
101. Denoyer E.R. Laser solid sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry / E.R.Denoyer, K.J.Fredeeen, J.W.Hager // *Analyt. Chem.* 1991. V. 63, P. 445A-457A.
102. Jarvis K.E. Laser ablation inductively coupled

- plasma spectrochemistry (LA-ICP-MS): a rapid techniques for direct, quantitative determination of major, trace and rare earth elements in geological samples / K.E.Jarvis, J.G.Williams // Chem. Geol. 1993. V. 106. P. 251-262.
103. Russo R.E. Laser ablation sampling / R.E.Russo, X.Mao, O.V.Borisov // Trend Anal. Chem. 1998. V. 17. P. 461-469.
104. Günter D. Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry / D.Günter, I.Horn, B.Hattendorf // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 4-14.
105. Russo R.E. Laser ablation in analytical chemistry – a review / R.E.Russo, X.Mao, H.Liu, J.Gonzalez, S.S.Mao / Talanta. 2002. V. 57. P. 425-451.
106. Gonzalez J., Comparison of 193, 213 and 266 laser ablation ICP-MS / J.Gonzalez, X.L.Mao, J.Roy, S.S.Mao, R.E.Russo // J. Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1108-1113.
107. Becker J.S. State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS // J. Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1172-1185.
108. Hattendorf B. Laser ablation-ICPMS / B.Hattendorf, C.Latkoczy, D.Günther // Anal. Chem. 2003. V. P. 341A-347A.
109. Hirata T. Chemically assisted laser ablation ICP mass spectrometry // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 228-233.
110. Becker J.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides // Int. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242. P. 183-195.
111. Akiyoshi T. Прямой анализ расплавленных сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой с использованием хлорирования проб (яп.) / T.Akiyoshi, T.Takagashi, T.Kondo // Bunseki Kagaku. 1989. V. 38. P. 486-490. Цит. по РЖ Химия. 1990, 8Г169.
112. Sigimoto K. On-line analysis of molten steel by chlorination and transporation technique / K.Sigimoto, T.Akiyoshi // Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Abstr. N.-Y. 1990. N.-Y. 1990. P. 120-121.

* * * * *

SAMPLE INTRODUCTION FOR SPECTROMETRIC ANALYSIS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
V.T.Surikov, A.A.Pupyshev

The basic requirements imposed to introduction systems for analysis of of samples in different aggregative state by inductively coupled plasma mass-spectrometry and inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry are formulated. Used methods in this case are systematized and briefly characterized, main processes are outlined

Keywords: *methods and systems for sample introduction, inductively coupled plasma, spectrometric analysis, aggregative state of substance.*
